

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ПРОЦЕССОВ НАГРЕВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

В.Д. Демчук, С.А. Степанов

Научный руководитель: к.ф. – м.н. Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vdd4@tpu.ru

Промышленные белые светодиоды (СИД) создаются на основе полупроводникового светодиода синего или УФ света, излучение которого частично или полностью поглощается преобразователем длины волны – люминофором. В качестве таких люминофоров широко используют порошки на основе алюмоиттриевого граната допированного ионами церия (АИГ:Ce³⁺) [1]. Повышение температуры в процессе эксплуатации светодиодов, приводит к изменению интенсивности люминесценции люминофора и смещению положения максимума спектра люминесценции. Высокая температура люминофора может быть причиной безызлучательных переходов и снижения квантового выхода люминесценции и светового потока СИД. Одной из причин снижения светового потока светодиодов белого света является деградация люминофора под воздействием температуры. Деградация люминофора в светодиоде в основном происходит из-за высокой температуры (55°C и выше). Исследования показали, что повышения тепловой устойчивости люминофоров в полупроводниковых источниках света позволит значительно улучшить их эксплуатационные характеристики, цветопередачу и снизить скорость деградации световых характеристик [2].

Целью работы является установление закономерностей по влиянию активатора на спектральные характеристики и процессов нагрева на фотолюминесцентные свойства люминофоров на основе алюмоиттриевого граната. В работе была исследована группа люминофоров на основе АИГ с переменной концентрацией ионов активатора Ce³⁺ (от 0,02 до 0,1 вес%, с шагом 0,02.) Данные образцы были получены методом твердофазного синтеза в Чунцинском университете науки и искусств (г. Чунцин, Китай).

На рисунке 1(а) приведены интегральные спектры в абсолютных энергетических величинах потоков излучения возбуждающего светодиода ($\lambda_{\text{max}} = 447$ нм, световой поток 16730 мкВт/см²) и излучения люминофора с целью определения эффективности люминофора. Измерение осуществлялось с использованием интегрирующей сферы и калиброванного спектрометра AvaSpec.

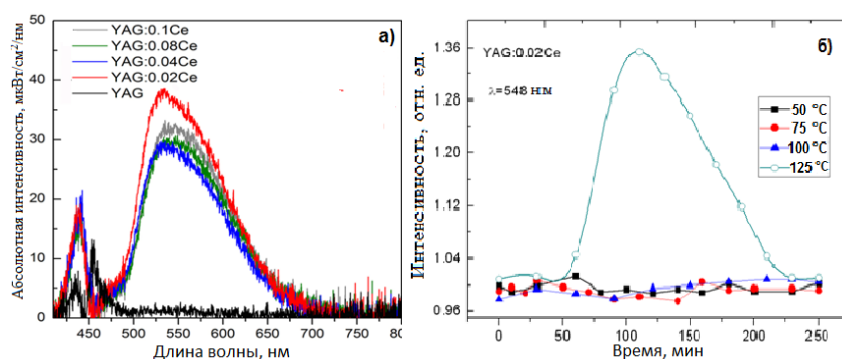


Рис. 1. а) Спектры фотолюминесценции образцов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{XCe}$ (X вес. %), где X = 0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,1; б) Зависимость интенсивности люминесценции от времени отжига образца YAG:0,02Ce в максимуме полосы люминесценции 548 нм

Измерения проводились при комнатной температуре. Интегральная спектральная эффективность излучения образцов оценивалась как отношение потоков светодиода к потоку, поглощенному люминофором. Из полученных результатов видно, что наибольшее значение интенсивности люминесценции имеет люминофор с содержанием церия 0,02 вес%. У люминофора содержащих концентрацию ионов церия в пределах от 0,04 до 0,1 значение интегральной энергетической эффективности излучения меняется не существенно.

Зависимости значения интенсивности в максимуме полосы люминесценции (548 нм), от времени отжига при разных значениях температуры приведены на рисунке 1(б). Эксперименты по влиянию температуры проводились следующим образом: образец порошка размещали между двумя кварцевыми стеклами и отплавлялся алюминиевой фольгой. Далее образец помещался в цилиндрическую печь (температура до 1200 °С, 5кВт) со сквозным отверстием диаметром 2 см. Излучения чипа светодиода с помощью фокусирующей линзы собиралось на образец. Люминесцентный поток от образца с помощью оптической системы фокусировался на волокно автоматизированного спектрометра Avantes 3648. В процессе отжига (диапазон времени 0 - 250 мин, диапазон температур 325 - 400 К с шагом 25 К) регистрировался спектр люминесценции каждые 10 секунд. Как видно из результатов, выраженных изменений интенсивности люминесценции не проявляется. Однако при повышении температуры 125°С начиная с 50 мин отжига, наблюдается резкий рост интенсивности люминесценции, примерно на 30% достигая максимального значения к 120 мин отжига, далее наблюдается плавный спад до исходного значения интенсивности. Причины роста и спада интенсивности, могут быть обусловлены как по - отдельности так и в совокупности двумя процессами:

1) Синтезированные люминофоры обладают исходной неоднородностью химического состава отдельных микрокристаллов. В процессе отжига происходит перераспределение ионов церия – повышение однородности сенсibilизирующей примеси (ионов церия) по образцу, что приводит к увеличению концентрации центров свечения в микрокристаллах. Наблюдаемый дальнейший спад люминесценции можно связать с деградацией микрокристаллов люминофора из-за разрушения созданных центров свечения до исходного уровня, вследствие выхода ионов церия на поверхность микрокристалла.

2) Процессом изменения расположения или геометрии частиц люминофора: как люминесцирующих (100-150 мкм), так и более мелких (1-2 мкм) слабо люминесцирующих микрокристаллов.

В работе были проведены исследования неорганических люминофоров на основе АИГ активированного ионами церия (Ce^{3+}), полученных твердофазным методом синтеза. Выявлено, что повышение концентрации ионов - активаторов с 0,02 до 0,1 вес% не приводит к росту интенсивности люминесценции. Оптимальной концентрацией является люминофор с содержанием церия 0,02 вес%. Были оценены фотолюминесцентные свойства при температурном воздействии. Экспериментально показано, что при относительно не высокой температуре отжига 125°С, которая казалась бы никак не должна влиять на процессы, проявляется эффект роста интенсивности люминесценции. Причиной такого роста, по всей видимости, может быть обусловлено завершением синтеза люминофора, процессами увеличения концентрации центров свечения или расположением геометрии микрокристаллов, за счет которых происходит перераспределение энергии и, следовательно, рост интенсивности люминесценции.

Такой пост нагрев при относительно не высоких температурах (125°С) на порядок меньшими, по сравнению с теми, что приводятся в литературе, может быть использован в качестве завершающего этапа синтеза люминофора, при котором наблюдается рост интенсивности свечения люминесценции, что в итоге может быть существенно выгодно, при использовании люминофоров в составе белых светодиодов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dipti Chitnis, N. Thejokalyani, H.C. Swart, S.J.Dhoble Escalating opportunities in the field of lighting // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – 64. – P.727–748.
2. T. Han, S. Cao, D. Zhu, C. Zhao, M. Ma, M. Tu, J. Zhang Effects of annealing temperature on YAG:Ce synthesized by spray-drying method // Optik. – 2013. – 124. – P.3539-3541
3. J. Meyer, F. Tappe Photoluminescent materials for solid-state lighting: state of the art and future challenges // Adv. Opt. Mater. – 2015. – 3(4). – P. 424-430.
4. S. Zhang, W. Zhuang, T. He, Y. Liu, R. Liu, W. Gao, Y. Hu, et al Study on co-precipitation synthesized $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ yellow phosphor for white LED // J. of Rare Earths. – 210. – 28. – P. 713- 716.
5. Xia Z. and Meijerin A., Ce^{3+} -Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and application // The Royal Society of Chemistry. –2017. – 46. – P.275-299